



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ZOOTECNIA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

JÉSSYKA LAURA GALDINO COSTA

**RESIDUAL DE ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS E ÍNDICE DE PERÓXIDO EM
ALIMENTOS COMERCIAIS PARA CÃES E GATOS**

**AREIA - PB
2019**

JÉSSYKA LAURA GALDINO COSTA

**RESIDUAL DE ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS E ÍNDICE DE PERÓXIDO EM
ALIMENTOS COMERCIAIS PARA CÃES E GATOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Colegiado do Curso de Zootecnia no Centro
de Ciências Agrárias da Universidade Federal
da Paraíba, como parte dos requisitos para
obtenção do título de graduado em Zootecnia

Orientador: Profa. Dra. Bruna Agy Loureiro

**AREIA- PB
JUNHO - 2019**

Catálogo na publicação Seção de Catalogação e Classificação

C838r Costa, Jessyka Laura Galdino.

Residual de antioxidantes sintéticos e índice de
peróxido em alimentos comerciais para cães e gatos /
Jessyka Laura Galdino Costa. - Areia, 2019.
45 f. : il.

Orientação: Bruna Agy Loureiro Loureiro.
Monografia (Graduação) - UFPB/CCA.

1. BHA. 2. BHT. 3. TBHQ. 4. Etoxiquin. 5. Oxidação. 6. Pet
food. I. Loureiro, Bruna Agy Loureiro. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ZOOTECNIA

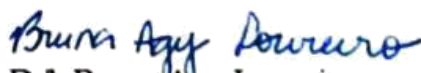
DEFESA DO TRABALHO DE GRADUAÇÃO

Aprovada em 10/06/2019.

**“RESIDUAL DE ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS E ÍNDICE DE
PERÓXIDO EM ALIMENTOS COMERCIAIS PARA CÃES E GATOS”**

Autor: **JÉSSYKA LAURA GALDINO COSTA**

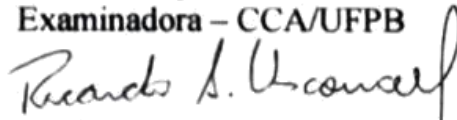
Banca Examinadora:




Prof.^a Dr.^a Bruna Agy Loureiro
Orientadora




Prof.^a Dr.^a Carla Aparecida Soares Saraiva
Examinadora – CCA/UFPB



Prof. Dr. Ricardo Souza Vasconcelos
Examinador – UEM



Josemberito Rosendo da Costa
Secretário do Curso



Prof.^a Adriana Evangelista Rodrigues
Coordenadora do Curso

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Tadeu Costa e Lírida Galdino, maiores incentivadores e realizadores dos meus sonhos. Pela dedicação na minha educação, orações, cuidado, amor e exemplo dado. Sem vocês, não.

À minha avó Raimunda, por sempre emocionar-se imaginando minhas conquistas e por depositar tanta fé em mim.

Aos professores da banca examinadora, Profa. Carla Saraiva e Prof. Ricardo Vasconcellos, por aceitarem o convite para colaborar com o presente estudo.

À professora Bruna Agy, por ter aceitado me orientar nessa pesquisa e por ter sido sempre tão presente e acessível. Por ensinar dedicação e compromisso ao longo desses meses trabalhando juntas. Agradeço ainda, pela transmissão de conhecimento, paciência, confiança e oportunidades concedidas.

Ao professor Edilson Saraiva, por iluminar a minha mente dentro da zootecnia. Pelo apoio imprescindível para que eu tomasse minhas decisões dentro do curso e por todos ensinamentos e auxílio durante minha vida acadêmica.

À Cristiana, Raquel e Juliana pela oportunidade, recomendações e observações extremamente valiosas.

Ao Brown, Juliana, Lêda, Joyce, Claudemir, Su, Cinthia e Simone, pela paciência, compromisso e ajuda.

Aos professores, Lindomárcia Costa, Severino Gonzaga, Juliana Oliveira, Paulo Azevedo, Luciana Diniz, Marcos Buzanskas, Marcelo Rufino, pela inspiração e incentivo direto e indireto.

Aos integrantes do Grupo de Estudos em Nutrição e Comportamento de Caninos e Felinos (GENCCAF), pela oportunidade de aprender e crescer em conhecimento juntos, pela troca de experiências nesses últimos dois anos de graduação, em especial, Breno, Luís, Humberto, Malu, Renan, Juliana, Juliermeson, Gabriel, Nadyra e Isa.

Aos integrantes do Grupo de Estudos em Bioclimatologia, Etologia e Bem-Estar Animal (BIOET), Sérgio, Humberto, Rannyele, Danrley, Geni, Mikael, Thiago, Guilherme, Larissa, Romário, Kilmer e Elivânia, pela oportunidade de ter o primeiro contato com a pesquisa, experimentos e trabalhos juntos, disponibilidade e ensinamentos.

A Tarsys, por ser a primeira pessoa, de alguma forma, a me motivar no trabalho com animais de companhia e por me apresentar o GENCCAF.

Aos meus tios Lavoisier e Lidja e à minha amiga Isadora, pelo grande suporte oferecido nos dias longe de casa.

A todos meus familiares que torceram por mim ao longo dessa jornada, que me incentivaram e apoiaram mesmo distantes.

Aos meus amigos de ensino médio, Heitor e Hellen, pelo incentivo e consolo diário. Por sonhar, desejar e vibrar juntos, desde 2011, momentos como esse. Onde, mesmo com a distância sempre foram por mim.

Às minhas Ruts, Karina, Carolina, Sendy, Isadora, Amanda, Renata, Rafaella e Luciana, por todo zelo, orações, cuidado e amor demonstrados. Por me ensinarem a importância de ter com quem contar.

A Dário e Hebert, meus “xodós” que arrancam gargalhadas fáceis em momentos difíceis. Pelo incentivo, afeto, e por proporcionarem tantos momentos e conversas que aliviam a alma e a mente.

À minha turma 2014.2, Borba, Pedro Jr., Marta, Thalys, Tacila, Mateus, Antoniel, Diego, Márcia, pelos conteúdos, convivência e sonhos compartilhados. O sucesso de vocês é algo que anseio e já comemoro.

Aos amigos do CCA, Sérgio Fidelis, Pedro Borba, Ana Cecilia, Pedro Júnior, Marta Santos, Breno Fernandes, Pedro Martins, Ryan Gonçalves, Guilherme Leite, Ricardo Araújo, Mateus Santos, pelas caronas, descontrações e principalmente pela disposição em ajudar sempre.

À Ethel, minha amiga de quatro patas, por sua companhia até nas horas noturnas de estudo. Por proporcionar tantos momentos de carinhos e alegrias.

A Deus, por sua provisão, bondade e graça constantes em minha vida, sem merecimento algum. Obrigada por cada pedra removida e por cada mão ajudadora e consoladora estendida. Tudo é resultado da graça do autor da vida!

*‘As únicas pessoas que alcançam êxito
são as que querem tanto o conhecimento
que insistem em buscá-lo mesmo em
condições pouco favoráveis.’*
C.S LEWIS

RESUMO

Antioxidantes sintéticos são utilizados pela indústria pet food, permitindo maior segurança e qualidade nutricional dos produtos. Para atender demandas de mercado, tem-se observado produtos denominados naturais, que possuem proposta de manter a estabilidade da ração sem adição de antioxidantes sintéticos. Este estudo determinou o teor de extrato etéreo ácido (EEA), concentração residual de antioxidantes sintéticos (BHA, BHT, TBHQ e Etoxiquin) e índice de peróxidos (IP) de 83 alimentos para cães e gatos, classificados como “Econômico”, “Premium”, “Super Premium”, e “Natural”. Os resultados foram submetidos à ANOVA e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Foram encontradas diferenças significativas no EEA e no residual de BHA ($p < 0,001$), com maiores teores no segmento Super Premium e Natural. O total residual de antioxidantes (TRA) foi superior nas categorias Super Premium e Natural ($p < 0,05$). A categoria Natural apresentou maior IP ($p = 0,021$). Os produtos Econômico e Premium apresentaram menores teores de EEA e TRA. Os níveis de antioxidantes sintéticos estavam de acordo com a legislação nacional. O segmento Super Premium possui maiores teores de EEA e maior TRA. A categoria Natural apresentou em sua composição quantidade semelhante de antioxidantes sintéticos ao dos alimentos Super Premium, porém apresentou o maior IP dentre as categorias avaliadas.

Palavras-Chave: BHA. BHT. TBHQ. Etoxiquin. Oxidação. Pet food.

ABSTRACT

Synthetic antioxidants are used by pet food industry, allowing greater safety and nutritional quality of the products. To meet market demands, we have observed products classified as natural, which have a proposal to maintain the stability of the food without the addition of synthetic antioxidants. This study determined the levels of acid hydrolyzed ether extract (EAE), residual concentration of synthetic antioxidants (BHA, BHT, TBHQ e Ethoxyquim) and peroxide index (PI) of 83 foods for dogs and cats classified as "Economical", "Premium", "Super Premium" and "Natural". The results were submitted to ANOVA and the means were compared by Tukey test ($p < 0,05$). Significant differences were found in EAE and BHA residual ($p < 0,001$), with higher levels in the Super Premium and Natural category. The total residual antioxidants (TRA) was higher in the Super Premium and Natural categories ($p < 0,05$). The Natural category presented higher PI ($p = 0,021$). Synthetic antioxidant levels were in accordance with national legislation. The Economic and Premium products presented lower levels of EAE and RTA. The Super Premium segment has higher levels of EAE and higher RTA. The Natural category presented on its composition similar amount of synthetic antioxidants to Super Premium foods, but presented the highest PI among the categories evaluated.

Keywords: BHA. BHT. TBHQ. Ethoxyquim. Oxidation. Pet food.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.	Esquema geral do mecanismo da oxidação lipídica	20
Figura 2.	Número de antioxidantes residuais detectados por amostra.	35
Figura 3.	Amostras com dois antioxidantes para sua preservação	36
Figura 4.	Amostras com um antioxidante para sua preservação	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Valores médios de extrato etéreo hidrólise ácida, residual de antioxidantes e peróxido de rações secas para cães e gatos de diferentes seguimentos comerciais	31
Tabela 2 -	Distribuição dos resultados verificados na análise de 83 amostras de rações secas para cães e gatos de diferentes seguimentos comerciais	34
Tabela 3 -	Médias dos teores de gordura observados, em porcentagem, e número de amostras de alimentos secos para cães e gatos de acordo com as diferentes categorias comerciais	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAFCO – Association of American Feed Control Officials

ABIA – Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação

ABINPET – Associação Brasileira da Industria de Produtos para Animais de Estimação

APPA – American Pet Products Association

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BHA – Hidroxianisol butilado

BHT – Hidroxitolueno butilado

EEA – Extrato Etéreo em Hidrólise ácida

ETOX – Etoxiquin

FDA – U. S Food & Drug Administration

FEDIAF – The Euroupean Pet Food Industry

IBOPE – Instituto Brasileiro de Opinião e Estatística

IP – Índice de Peróxido

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

NRC - National Research Council

PG – Galato de propila

TBHQ – Terc-butil hidroquinona

TRA - Soma do residual de BHA, BHT, TBHQ, Etoxiquin

LISTA DE SÍMBOLOS

mEq – Miliequivalentes

Kg – Quilograma

m² – Metros Quadrados

mg – Miligramas

ml – Mililitro

mm - Milímetro

ppm – Partes por milhão

% – Porcentagem

°C – Grau Celsius

g – Gramas

Fe²⁺ - Ferro

Cu⁺ - Cobre

¹O₂ - Oxigênio Singlete

O₂⁻ - Radical Superóxido

OH[·] - Radical Hidroxila

H₂O₂ - Peróxido de Hidrogênio

SUMÁRIO

	Páginas
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1 MERCADO DE NUTRIÇÃO PET.....	17
2.2 OXIDAÇÃO LÍPIDICA, RADICAIS LIVRES, PERÓXIDO.....	18
2.3 UTILIZAÇÃO DE ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS EM PETFOOD.....	22
2.4 UTILIZAÇÃO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS EM PETFOOD.....	25
3. METODOLOGIA.....	28
3.1 AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	28
3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS ALIMENTOS SECOS POR CATEGORIAS.....	28
3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	28
3.4 ANÁLISES LABORATORIAIS.....	28
3.4.1 EXTRATO ETÉREO EM HIDRÓLISE ÁCIDA.....	28
3.4.2 ÍNDICE DE PERÓXIDO – IP.....	29
3.4.3 RESIDUAL DE ANTIOXIDANTES.....	30
3.4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5. CONCLUSÃO.....	38
6. REFERÊNCIAS.....	39

1. INTRODUÇÃO

O grau afetivo entre os humanos e os animais de estimação, como os cães e gatos, tem aumentado ao longo dos anos. Hoje, esses animais conquistaram grande importância no cotidiano da sociedade e têm sido considerados cada dia mais, membros da família.

O aumento do vínculo pets-humanos, entre outros fatores, tem sido relacionado com a mudança na forma de alimentar esses animais (PAULIUC & FU, 2018), em que há algumas décadas eram alimentados com restos de comida da própria casa e progressivamente passaram a ter melhorias no tipo de alimentação, à exemplo da ração industrializada como principal forma de nutrir esses animais.

De acordo com a ABINPET (2017), o mercado pet tem tido grande expressividade na economia nacional. São cerca de 52 milhões de cães, 22 milhões de gatos e 58 milhões de outros pets que fazem do Brasil o segundo país com maior população de animais de estimação do mundo, assim como o terceiro maior em faturamento dentro do mercado pet. Dentro de todos os setores que esse mercado abrange, o setor pet food tem sido o mais rentável, responsável por 68,6% do total de faturamento do mercado de animais de estimação em 2017.

O mercado pet food tem avançado constantemente e se tornado cada vez mais competitivo e concorrente. Atualmente, é possível encontrar neste segmento uma vasta variedade de rações. A indústria alimentícia encontra-se em constante modificação e em busca por novas alternativas que garantam sua sobrevivência e a satisfação dos consumidores.

Na elaboração de alimentos para cães e gatos, as gorduras e óleos são de grande importância, pois fornecem energia e ácidos graxos essenciais, além de melhorar os aspectos organolépticos do alimento (CASE, 2011). Apesar da sua importância nutricional, óleos e gorduras, assim como os produtos que contêm esses ingredientes em sua composição são altamente susceptíveis ao processo de oxidação lipídica (SILVA, et al. 1999).

A oxidação lipídica é um grande problema enfrentado pela indústria alimentícia, pois implica no aparecimento de sabores e odores anômalos, na perda de ácidos graxos essenciais e geração de produtos potencialmente tóxicos (ORDÓÑEZ et al. 2005), podendo reduzir o valor e a segurança nutricional dos produtos comercializados (ALMEIDA, 2016). No entanto, espera-se que os alimentos mantenham as características desejadas por 12 meses ou mais. Por

este motivo, a utilização de aditivos, especialmente os antioxidantes, se tornam importante para a preservação desses alimentos (GROSS, 1994).

Os antioxidantes são utilizados em pet food como mecanismo de defesa contra a formação de radicais livres, controlando reações de oxidação lipídica dos alimentos, preservando suas características organolépticas, qualidade e segurança nutricional. Antioxidantes sintéticos como Hidroxianisol butilado (BHA), Hidroxitolueno butilado (BHT), Terc-butil hidroquinona (TBHQ) e Etoxiquin são substâncias autorizadas utilizadas de acordo com o teor de gordura da ração e concentração preconizada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2016).

Para atender demandas de mercado atuais e de proprietários cada vez mais exigentes com relação à alimentação e nutrição de seus animais, existe na indústria a tendência de substituir antioxidantes sintéticos em alimentos por compostos naturais com potencial antioxidante como os tocoferóis, com o intuito de manter a estabilidade do produto sem adição de componentes artificiais.

Dentre estas tendências estão as rações com apelo de uma composição de ingredientes naturais, que possuem potencial crescimento no mercado. Seu surgimento está relacionado principalmente por motivos de muitos proprietários terem dúvidas se os antioxidantes sintéticos são compostos tóxicos e se o seu consumo pode ou não, causar problemas à saúde (GULÇIN, 2012).

No Brasil, quase não existem dados sobre os teores analisados de antioxidantes em alimentos para animais de companhia. Além disso, até o momento não existem evidências de que o uso de antioxidantes sintéticos em alimentos (desde que utilizados em níveis estabelecidos como seguros) promova malefícios para a saúde de cães e gatos. Dessa forma, torna-se interessante compreender como estes compostos têm sido incluídos nos produtos e verificar a presença dos principais antioxidantes sintéticos em rações presentes no mercado, a fim de substantiar indicações e decisões de nutricionistas e proprietários.

Este estudo buscou determinar as concentrações de extrato etéreo ácido, concentração residual de antioxidantes sintéticos (BHA, BHT, TBHQ, Etoxiquin) e índice de peróxido, assim como suas correlações, em alimentos secos para cães e gatos de diferentes segmentos comerciais disponíveis no mercado, incluindo, um grupo de alimentos declarados como naturais e sem uso de conservantes sintéticos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 MERCADO DE NUTRIÇÃO PET

Antes da introdução da ração comercial, a maioria dos pets era alimentada com os restos de comida de seus proprietários (MAZON & MOURA, 2017). A produção de alimentos industrializados para animais de estimação tem origem na Inglaterra em 1860, onde foram formulados os primeiros biscoitos de cães: uma mistura de trigo, vegetais, beterraba e sangue de boi. Os EUA iniciaram sua produção em 1880 e posteriormente outras empresas entraram no mercado começando a desenvolver suas próprias receitas (PET FOOD INSTITUTE, s.d).

No Brasil, a produção de alimentos industrializados para animais de estimação é uma atividade relativamente recente. Iniciou-se a partir dos anos 90, acompanhando o processo de globalização, quando os tutores começaram a mudar seus hábitos quanto ao tipo de alimento ofertado para seus animais, associado aos fatores de variedade, praticidade e equilíbrio que a ração comercial passou a oferecer (MAZON & MOURA, 2017), além do aumento do poder aquisitivo da população.

Partindo dos estudos da Associação Brasileira da Indústria de Produtos para Animais de Estimação (ABINPET, 2017), o Brasil é o segundo país do mundo com maior população de animais domésticos, assim como o terceiro maior em faturamento no mercado pet, atrás apenas dos EUA e Reino Unido. O número de animais de estimação, principalmente cães e gatos é bastante expressivo. São 52 milhões de cães, 22 milhões de gatos. Sendo que, dos 65 milhões de domicílios do país, 44,3% possuem pelo menos um cachorro e 17,7% pelo menos um gato (IBOPE, 2016).

Em 2017, a indústria de produtos para animais de estimação faturou R\$ 20,37 bilhões, cerca de 7,9% a mais do que em 2016, quando o valor foi de R\$ 18,9 bilhões. O mercado pet já representa 0,31% do PIB brasileiro. Dentre todos os segmentos que esse mercado abrange, o de pet food encontra-se em destaque, representando 68,6% do total de faturamento deste mercado no Brasil, comprovando a importância deste segmento na economia nacional (ABINPET, 2017).

Nos Estados Unidos estão localizados os 5 maiores fabricantes de alimentos para cães e gatos, tornando o país o maior mercado de pet food do mundo. Estima-se que cerca de 70% dos lares norte-americanos ou 85 milhões de famílias, possuem um animal de estimação. O

país possui um número total de 94,2 milhões de gatos e 89,7 de cães. No ano de 2018, US\$ 72,56 bilhões foram gastos com animais de estimação e dessa parcela total de gastos o setor pet food é o mais relevante com um total de US\$ 30,32 bilhões (APPA, 2018).

No Brasil existem cerca de 370 fábricas nacionais e multinacionais de alimento para animais de estimação (MAPA, 2017) e mais de 600 marcas registradas (MAZON & MOURA, 2017). Dentro deste mercado as rações secas são as mais utilizadas, devido sua conveniência de acondicionamento, processamento e fornecimento ao animal (SOUZA, 2013). De acordo com Carciofi et al. (2009) as rações possuem uma classificação pelas indústrias tais como Econômica, Padrão, Premium e Super Premium. Essa classificação baseia-se na qualidade e no tipo de matéria-prima, concentração de nutrientes, características do rótulo e preço.

Nos últimos 10 anos têm-se notado um avanço e expansão dos conceitos em nutrição. O proprietário passou a possuir uma relação cada vez mais estreita com seu animal, por consequência, passaram a ser mais exigentes e preocupados em oferecer alimentos que promovam outros benefícios aos animais além de nutrir, como longevidade e qualidade de vida. Dessa forma, a indústria de alimentos para cães e gatos e os pesquisadores têm-se redirecionado, permitindo o surgimento e progresso de rações específicas com diferentes propostas (CARCIOFI & JEREMIAS, 2010).

Atualmente, é comum encontrar uma enorme variedade de rações no mercado de acordo com as características do animal, que variam desde o porte, status reprodutivo, a raça, até os problemas clínicos. Apesar desses produtos apresentarem um valor comercial mais elevado em comparação aos comuns, geralmente, possuem posição de destaque no mercado devido a sua proposta de atuação e qualidade (PESSOA, 2017).

2.2 LIPÍDEOS, OXIDAÇÃO, RADICIAS LIVRES E PERÓXIDOS

As gorduras são largamente utilizadas na dieta dos animais de companhia, como fornecedores de energia e como promotoras de características sensoriais, conferindo cor, textura e sabor aos alimentos (SILVA et al. 1999). Além disso, as fontes de gordura fornecem ácidos graxos essenciais que são compostos primordiais para a saúde dos animais (FRANÇA, 2011).

Os ácidos graxos essenciais estão associados a funções neurológicas, estruturais, e de transporte de vitaminas lipossolúveis. Também servem de fluído para as membranas celulares e estão relacionados com a manutenção da saúde da pele e pelagem dos animais (NRC, 2006). Esses elementos são constituídos por carbono, hidrogênio e oxigênio, sendo classificados pelo

tamanho de sua cadeia carbônica (curta, média, longa ou muito longa) as quais variam de 2-36 carbono, podendo ser saturadas (sem ligações duplas) ou insaturadas (presença de ligações duplas) (ARAÚJO, 2011). Alguns ácidos graxos da série ômega-6 e ômega-3 não são sintetizados pelo organismo e por isso são essenciais na dieta para cães e gatos (linoleico, araquidônico, ácido α -linolênico, EPA e DHA) (NRC, 2006).

Algumas fontes de gordura utilizadas em pet food são: gordura de frango, sebo bovino, banha suína, óleo de peixe, óleo de abacate, óleo de palma, óleo de linhaça, óleo de girassol, óleo de soja (ABINPET, 2017). Apesar de sua grande importância, esses ingredientes possuem elevada susceptibilidade aos processos oxidativos (HILTON, 1989).

As reações de oxidação em fontes de gordura estão entre as mais frequentes em alimentos, e ocorrem mais facilmente nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados (ARRAÚJO, 2011). Silva et al. (1999), conceitua a oxidação lipídica como sendo um fenômeno espontâneo e inevitável que acontece nos corpos graxos ou nos conteúdos que são elaborados a partir deles, e tem impacto direto no valor comercial dos produtos.

São vários os ingredientes passíveis de oxidação, como as farinhas de origem animal, que são ricas em lipídios (FRANÇA et al. 2011) e estão presentes pelo menos em 30% a 35% nos alimentos industrializados para cães e gatos (KAWAUCHI, 2012).

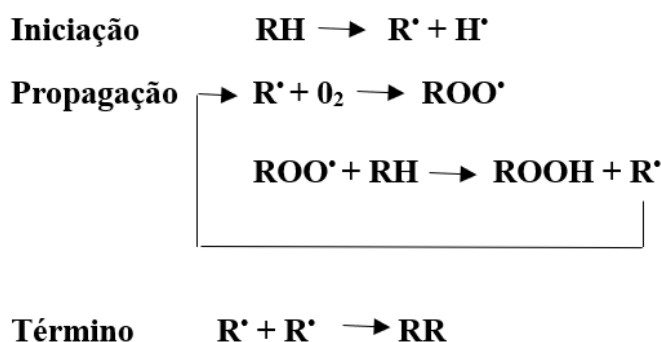
Uma vez oxidados, os ácidos graxos se tornam moléculas nocivas ao organismo e seu consumo deve ser evitado (HILTON, 1989; LILLARD, 1983). Em alimentos *in natura* ou processados, o oxigênio é o principal agente capaz de provocar a oxidação dos constituintes do alimento, sendo esse o principal problema que afeta em todos os aspectos a qualidade do produto (ARAÚJO, 2011).

A oxidação dos lipídeos ocorre através da associação do oxigênio com lipídeos insaturados, essa associação ocorre através de mecanismos químico e enzimático. São eles: autooxidação, fotoxidação e lipoxigenase. Sendo a autooxidação o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras (ARAÚJO, 2011).

O processo de autooxidação, também conhecido como rancidez, ocorre nas ligações insaturadas presentes nos óleos e gorduras. A reação em cadeia consiste em três fases distintas: iniciação, propagação e terminação (OLIVEIRA et al. 2012).

A reação inicial ocorre quando o átomo de hidrogênio é removido do ácido graxo insaturado (RH), gerando um radical livre (R^{*}). Essa fase ocorre a partir de iniciadores externos, representados pelo calor, íons metálicos de transição (cobre e ferro), luz, e certas enzimas catalisadoras (CONEGLIAN, 2011).

Na fase de propagação, uma vez formado o radical livre (R^{\bullet}), este reage com o oxigênio para formar o radical peróxido (ROO^{\bullet}). Esses radicais são capazes de remover átomos de hidrogênio de outros ácidos graxos insaturados para estabilizarem-se, produzindo o hidroperóxido ($ROOH$) (CONEGLIAN, 2011). Esta propagação continua consumindo gordura insaturada e produzindo uma quantidade correspondente de hidroperóxido, até que um dos radicais seja removido por reação com outro radical ou com um antioxidante, assim formando produtos estáveis, finalizando a reação (MELO & GUERRA, 2002).



Onde: RH = ácido graxo insaturado; R^{\bullet} = radical livre; ROO^{\bullet} = radical peróxido;
 $ROOH$ = hidroperóxido. (Adaptado de Ramalho & Jorge, 2006).

Figura 1. Esquema geral do mecanismo da oxidação lipídica.

O mecanismo de fotoxidação de gorduras insaturadas é promovido pela exposição do alimento à luz, fotossensores e oxigênio. Os fotossensores absorvem a energia luminosa e a transferem para o oxigênio triplete, gerando o estado singlete. O oxigênio singlete reage diretamente com as ligações duplas dos ácidos graxos insaturados, formando o peróxido (SILVA, 1999).

A lipoxigenase é uma enzima presente em vegetais (legumes, cereais, frutas) que estimula a oxigenação de alguns ácidos graxos insaturados, resultando na formação de hidroperóxidos, peróxidos, e radicais livres. Portanto, o desenvolvimento de sabor e odor estranhos, destruição de vitaminas, proteínas e de ácidos graxos essenciais são algumas das ações indesejáveis da lipoxigenase no alimento (ARAÚJO, 2011).

Os radicais livres são espécies (átomos, grupos de átomos ou moléculas) independentes que possuem elétrons não pareados em seu orbital externo (VASCONCELOS,

2014). A presença do elétron não pareado está associada à reatividade química uma vez que os elétrons são mais estáveis quando presentes na forma pareada, em orbitais (ARAÚJO, 2011). Portanto, os elétrons solitários podem se associar com átomos isolados ou com outras substâncias localizadas na vizinhança (ARAÚJO, 2011), promovendo alterações na qualidade nutricional dos alimentos (LILLARD, 1983). Radical superóxido (O_2^-), radical hidroxila (OH^\cdot), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (por ser facilmente convertido em OH^\cdot) são algumas espécies consideradas radicais livres (BIANCHI & ANTUNES, 1999).

Assim, os peróxidos e os radicais livres são formados a partir da interação do oxigênio com o lipídio insaturado, na presença de alguma fonte externa (calor, luz, temperatura ou íons metálicos). A decomposição dos peróxidos resulta em compostos de natureza diversas (aldeídos, cetonas, hidroxiácidos, hidrocarbonetos, polímeros). Estes compostos dão origem a um odor desagradável denominado ranço, que deteriora o sabor dos alimentos (ARAÚJO, 2011).

O índice de peróxido é um indicador muito sensível no estágio inicial da oxidação; é a forma usual para detectar rancidez da gordura dos alimentos na indústria, quantificando e estimando os compostos formados de baixo peso molecular, oriundos de sua degradação. O valor é expresso em mEq/kg de produto testado. Contudo, dependendo do momento do processo oxidativo, o valor de peróxido poderá ser baixo e a oxidação estar bem adiantada. Valores entre 1 e 10 mEq/kg de amostra são considerados aceitáveis (COMPÊNDIO BRASILEIRO DE ALIMENTAÇÃO ANIMAL, 2009; CONEGLIAN, 2011).

De acordo com Hilton (1989), a rancidez da dieta além de causar alteração de cor, sabor e odor nos alimentos, pode afetar a saúde e o bem-estar dos animais também, devido os compostos reativos e tóxicos envolvidos na deterioração.

Em humanos, a ingestão de produtos primários da deterioração oxidativa de ácidos graxos pode estar relacionada com aterosclerose e, possivelmente, com câncer, devido um de seus produtos secundários ser o malonaldeído (FERRARI, 1998). O malonaldeído pode reagir com aminas secundárias, formando as nitrosaminas, agentes potencialmente cancerígenos (CONEGLIAN, 2011).

A oxidação de lipídios tem um grande impacto econômico na indústria pet food, não só porque pode alterar as características organolépticas como o odor e sabor do alimento, diminuir a vida de prateleira e alterar a textura e aparência dos alimentos, mas também porque pode diminuir a qualidade e segurança nutricional dos produtos comercializados (ALMEIDA, 2016; SILVA et al. 1999).

A preocupação de proporcionar aos consumidores produtos de alta qualidade levou à adoção de medidas que permitem limitar o fenômeno de oxidação. Os compostos antioxidantes são largamente utilizados no processamento dos alimentos em indústrias pet food afim de inibir o processo de oxidação e preservar as características organolépticas dos alimentos (HILTON, 1989).

2.3 UTILIZAÇÃO DE ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS EM PETFOOD

Desde 1948 os antioxidantes sintéticos foram aprovados para o uso em alimentos de consumo humano e animal, desde então, a sua utilização se tornou fundamental para garantir a vida de prateleira de muitos produtos (VASCONCELLOS, 2011).

Antioxidantes são definidos como qualquer substância que, quando presentes em baixas concentrações comparada àquelas de um substrato oxidável, atrase ou previna significativamente a oxidação desse substrato (ZICKER et al. 2006; HALLIWELL, 1995). De acordo com Halliwell (1995), os antioxidantes são interessantes do ponto de vista clínico e biológico, pois conferem proteção ao corpo humano contra danos causados por espécies reativas de oxigênio. Os radicais livres gerados in vivo prejudicam muitos alvos além dos lipídios, incluindo proteínas, DNA e pequenas moléculas.

No entanto, do ponto de vista dietético os antioxidantes são de interesse para a indústria alimentícia, porque impedem a rancidez ou descoloração. Nessa perspectiva, os antioxidantes são definidos como uma substância que retarda o aparecimento de alteração oxidativas nos alimentos (HURST, 2018; ANVISA, 1965).

O efeito do antioxidante no controle da oxidação de lipídios consiste na inativação dos radicais livres, por meio dos doadores de hidrogênio e elétrons (HILTON, 1989) e de forma secundária, na complexação de íons metálicos, inativação das espécies reativas de oxigênio, transformação de hidroperóxidos em espécies não radicalares. Dessa forma, as reações de oxidação lipídicas do alimento podem ser controladas (ARAÚJO, 2011).

No que se referem aos antioxidantes sintéticos, os mais utilizados na indústria de alimentos são compostos fenólicos denominados primários. Essas substâncias atuam na etapa da iniciação da oxidação lipídica, são eles: BHA (hidroxianisol butilado), BHT (hidroxitolueno butilado), TBHQ (terc-butil hidroquinona), PG (galato de propila) e Etoxiquin (CONEGLIAN, 2011; GROSS, 1994). Sua estrutura fenólica permite a doação de hidrogênio ou elétrons aos radicais livres transformando-os em produtos estáveis, inibindo principalmente a fase inicial da reação oxidativa (RAMALHO & JORGE, 2006).

O PG tem limite máximo recomendado de 100mg/kg na dieta total (MAPA, 2016). Pode ser aplicado em gorduras animais e vegetais, entretanto sua estabilidade térmica é considerada ruim (decomposição acima de 160 °C), desse modo é um antioxidante mais utilizado em combinações, por exemplo, com BHA e ácido cítrico (CHAN, 2015; ARAÚJO, 2011).

BHT e BHA possuem nomes, estruturas e atividade antioxidante semelhantes e são utilizados como antioxidantes na alimentação humana desde 1954 (HILTON, 1989). Entretanto, o BHA é mais estável e efetivo em temperaturas elevadas do que o BHT, que possui menor efeito protetor nessas condições. É comum serem utilizados pelas indústrias em efeito sinérgico. O BHA age como sequestrante de radicais peróxidos, enquanto o BHT age como regenerador de radicais BHA (ARAÚJO, 2011; OMURA, 1995).

O TBHQ foi introduzido na década de 70 e aprovado como antioxidante alimentício em 1972 (CONEGLIAN, 2011). Sua estabilidade em temperaturas elevadas (acima de 200°C) e aplicação na estabilização de óleos e gorduras, especialmente em óleos vegetais é efetiva e considerada superior ao BHA, BHT e PG (ANBUDHASAN, 2014; ARAÚJO, 2011).

O Etoxiquin é outro antioxidante sintético que já foi bastante utilizado na indústria de alimentos. Seu uso em alimentos para animais é aprovado pela FDA, no entanto, devido a sua segurança em rações para cães ter sido questionada desde o final da década de 80, muitos fabricantes de alimentos para cães e para gatos, reduziram (de 150 ppm para 75 ppm) ou retiraram o Etoxiquin de suas formulações (NRC, 2006). O Etoxiquin é caracterizado por possuir uma estrutura de anel benzeno ou fenol e por suportar os rigores do processamento (calor, pressão, umidade, entre outros) com eficiência e parece ser mais eficaz do que BHT e BHA em óleos (HILTON, 1989).

Para que possam ser adicionados aos alimentos, alguns requisitos são desejados nos antioxidantes, como serem lipossolúveis, eficientes em baixas concentrações, resistentes aos processamentos e armazenamento aos quais o alimento seja submetido, serem econômicos, não causar efeitos fisiológicos negativos nos animais, não produzir cores, odores e sabores anômalos nos alimentos (ORDÓÑEZ et al. 2005).

Os antioxidantes sintéticos têm se mostrado muito eficientes, e assim são amplamente utilizados pela indústria de alimentos/rações (CONEGLIAN, 2011). Hilton (1989) considera o emprego desses compostos em pet food essencial para evitar a oxidação e preservar o conteúdo nutricional e a qualidade das rações, assim como para garantir a vida de prateleira desses produtos (VASCONCELLOS, 2011).

Sabe-se que estes compostos, da mesma forma que ajudam a preservar os alimentos, se forem utilizados em doses excessivas, podem apresentar danos à saúde dos animais.

Alguns estudos experimentais indicaram essa possibilidade (NRC, 2006; BOTTERWECK, 2000; HILTON, 1989;).

Wilder et al. (1960) trabalharam com cães filhotes submetidos a dieta com diferentes níveis de BHA (0,05%, 0,5%, 2,5% de peso corporal por dia), buscando avaliar o consumo, ganho de peso, aparência física, variações fisiológicas e histológicas desses animais mediante o consumo de dietas com diferentes níveis de BHA. Concluíram que mesmo em dosagens extremamente elevadas, os animais apresentaram uma tolerância elevada ao antioxidante, sem efeitos deletérios, sem alterações no ganho de peso e aparência física, com exceção dos animais recebendo a dieta com os níveis de 2,5%, dose bastante acima do máximo recomendado, que apresentaram lesão hepática. Iverson (1995) apresentou em sua revisão de literatura pesquisas realizadas com dosagens excessivas de BHA em animais, e verificou que o BHA é um antioxidante alimentar seguro e eficaz. Bottererck (2000) em sua pesquisa com humanos não encontrou evidências claras de ingestão dietética de BHA e BHT com risco de câncer de estômago.

No entanto, trabalhos mais recentes em humanos, relatam associação de alguns problemas de saúde com o uso de antioxidantes sintéticos, entre eles: asma, dores articulares, angioedema, rinite, dermatite, criptorquia, problemas de estômago, vasculite, problemas oculares, obesidade, suor excessivo e urticária (ANBUDHASAN, 2014).

Os países estabelecem individualmente a sua própria regulação de antioxidantes de acordo com suas diversificações (POKORNY, 2001). No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) classifica os antioxidantes como aditivos alimentares e determina as doses máximas permitidas desses compostos na alimentação animal.

Individualmente ou misturados BHA, BHT não devem exceder o valor de 150 mg/kg de dieta total; para cães Etoxiquin é permitido com teor máximo de 100 mg/kg de dieta total; TBHQ não parece ter restrições na dieta total para animais de companhia, no entanto, o limite máximo recomendado pela AAFCO (2003) é de 200 mg/kg de gordura da ração completa (MAPA, 2016).

Segundo Coneglian (2011), os aditivos são substâncias consideradas seguras e controladas pelos departamentos do Ministério da Saúde. Sua utilização na alimentação animal é vista como necessária para conservar, intensificar ou melhorar suas propriedades, sem prejudicar o seu valor nutritivo.

Apesar de não haver indicação de que o uso correto de antioxidantes afeta negativamente a saúde geral e bem-estar de gatos e cães, tem-se observado no mercado por parte de alguns fabricantes, substituição desses compostos sintéticos por preservativos

naturais provenientes de várias fontes vegetais, considerados mais seguros à saúde (CONEGLIAN, 2011).

2.4 UTILIZAÇÃO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS EM PETFOOD

Nos últimos anos, tem sido dada especial atenção ao uso de antioxidantes naturais devido à tendência mundial de evitar ou minimizar o uso de antioxidantes alimentares sintéticos, principalmente por causa de relatórios toxicológicos adversos desses compostos (POKORNY, 2001). Presume-se que os antioxidantes naturais sejam compostos mais seguros, uma vez que ocorrem naturalmente em alimentos e tem sido usado por séculos (FRANKEL, 1996).

As indústrias de alimentos têm mantido o interesse e buscado, cada dia mais, novas fontes naturais com ação antioxidante (CONEGLIAN, 2011). Estes compostos têm sido isolados e estudados em diferentes ingredientes alternativos, como os extratos vegetais e espécies de algas (*Spirulina máxima* e *Schizochytrium* sp.) podendo ser usadas como conservantes naturais para alimentos (PACHECO, 2018).

Os principais e mais utilizados, são os tocoferóis (vitamina E e derivados), o ácido ascórbico (vitamina C), carotenoides, ácidos fenólicos e os extratos de plantas (RAMALHO & JORGE, 2006). Podem agir como redutores, inibidores de radicais livres, como quelantes ou sequestrantes do oxigênio e como desativadores de metais pró-oxidantes (RICE-EVANS et al. 1995).

Os tocoferóis são considerados os antioxidantes naturais mais comuns, sendo amplamente utilizados como meio para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados (JORGE et al. 2008). Sua ação (especialmente α -tocoferol) no processo de oxidação lipídica reside na sua aptidão em doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres ou em sequestrar a molécula de oxigênio interrompendo a propagação e terminação em cadeia (CONEGLIAN, 2011; NRC, 2006). No entanto, o tocoferol pode atuar como um pró-oxidante, dependendo do sistema testado, concentração, tempo de oxidação e o método usado para acompanhar a oxidação (FRANKEL, 1996).

O ácido ascórbico é outro composto natural que pode atuar de várias formas na oxidação lipídica, como um antioxidante, quelante de metal, agente redutor ou como eliminador de oxigênio (CONEGLIAN, 2011; FRANKEL, 1996). Os cães e gatos conseguem sintetizar no organismo quantidades adequadas de vitamina C, sendo adicionada nas rações com a finalidade de agir na conservação e na manutenção da qualidade dessas. Atua

diretamente removendo os radicais superóxidos hidroxila e oxigênio ou indiretamente regenerando os níveis de vitamina E (VASCONCELOS et. al. 2006). Na presença de metais de transição (Fe^{2+} , Cu^{+}) o ácido ascórbico também pode atuar como pró-oxidante. De acordo com Case et. al. (2011) nos alimentos para animais de companhia, o ácido ascórbico é facilmente destruído por processos oxidativos quando exposto a alta temperatura, iluminação, enzimas e minerais como ferro e cobre.

Os antioxidantes são abundantes em frutas, vegetais e outros alimentos como ervas e especiarias (SIKORA, 2008). A indústria de alimentos busca esses materiais ricos em compostos fenólicos para atuar no retardamento da degradação dos lipídios, permitindo que a qualidade e o valor nutricional dos seus produtos não sofram alteração (CONEGLIAN, 2011). Assim como os demais, a ação desses compostos reside no combate aos radicais livres através da doação de um átomo de hidrogênio; quelando metais de transição, interrompendo a propagação dos radicais livres; e reparando a lesão a moléculas atacadas por esses (PODSEDEK, 2007).

Dentre as especiarias, o extrato de alecrim é o que apresenta o maior poder antioxidante, e este efeito deve-se principalmente à capacidade antioxidante dos seus constituintes fenólicos e em parte à capacidade de sequestrar radicais peróxidos (O_2) (RAMALHO & JORGE, 2006). A sua utilização no Brasil como antioxidante alimentar já é autorizada (ANVISA, 2019).

Os extratos de alecrim em solventes de diferentes polaridades apresentaram atividade antioxidante superior ou semelhante ao BHA, BHT, TBHQ ou PG. Alguns resultados similares também foram encontrados para a sálvia, orégano e tomilho (MARIUTTI & BRAGAGNOLO, 2007). De acordo com Mariutti & Bragagnolo (2009) a sálvia adicionada em diferentes tipos de alimentos tem apresentado resultados positivos, e possui capacidade de reduzir os efeitos causados pelo processamento e por outros fatores pró-oxidantes.

Pokorny (2007) relata que alguns fatores dos antioxidantes naturais podem ser considerados desvantagens no processo alimentício em comparação aos antioxidantes sintéticos, devido ao fato de que alguns compostos naturais podem imprimir um sabor característico nos alimentos e devido a necessidade de maiores dosagens para que se tenha o efeito esperado. Hilton (1987) sugere que os antioxidantes mais eficazes e econômicos para conservação de alimentos seja os antioxidantes sintéticos devido a maior instabilidade térmica dos antioxidantes naturais.

A eficácia de um antioxidante está relacionada com muitos fatores, entre eles com a facilidade com a qual se pode destruir ou perder o antioxidante (CONEGLIAN, 2011). Sabe-

se que o processo de extrusão, a partir do qual 95% dos alimentos secos para cães e gatos são produzidos (BRENNAN et. al. 2011), causa diferentes modificações físicas e químicas nos ingredientes inclusos. Esse processo pode alcançar temperaturas acima de 130°C, sendo verificadas temperaturas acima de 180°C (SÁ, 2015).

Recentemente, Ribeiro (2018) verificou que é possível que amostras de gordura de aves estabilizadas com antioxidantes naturais (concentrado de tocoferóis, extrato de alecrim e extrato de chá verde na dose de 1200 mg/kg) antes do processamento, possa ter sofrido oxidação rápida e se tornado um agente pró-oxidante quando submetidas à temperatura de 100°C e alta pressão de oxigênio, pela análise de Oxitest. Essas amostras oxidaram cerca de 15 vezes mais rápido do que as amostras da gordura do tratamento controle (sem antioxidantes) e 30 vezes mais rápido do que as amostras com antioxidantes sintéticos (mistura comercial de BHT e BHA na dose de 500 mg/kg; e TBHQ na dose de 750 mg/kg). Além disso, as rações estabilizadas com antioxidante natural obtiveram elevado índice de peróxido semelhante ao das rações sem adição de antioxidante, sendo justificada pela menor resistência ao calor desses compostos, em comparação aos demais.

A Association of American Feed Control Officials (AAFCO, 2010) define o termo natural: alimento ou ingrediente derivado exclusivamente de plantas, animais ou fontes minerais, seja em seu estado não processado ou tendo sido sujeito a processamento físico, processamento térmico, abate, purificação, extração, hidrólise, enzimólise ou fermentação; mas não tendo sido produzido ou sujeito a um processo quimicamente sintético e não contendo quaisquer aditivos ou auxiliares de processamento que são quimicamente sintéticos, exceto em quantidades como pode ocorrer inevitavelmente em boas práticas de fabricação”.

De acordo com a ABINPET (2017) o uso do termo “natural” pode ser atribuído ao produto como um todo quando todos os ingredientes atenderem à definição. No caso do termo se referir apenas a um ingrediente específico do produto, o termo “natural” acompanhará somente o ingrediente que atende a definição de natural.

3. METODOLOGIA

3.1 AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram adquiridas no varejo de cidades do interior de São Paulo, 83 marcas de alimentos completos e balanceados, secos e extrusados para cães e gatos de 27 fabricantes diferentes. Desse total, 61 destinadas à alimentação de cães e 22 à alimentação de gatos.

3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS ALIMENTOS SECOS POR CATEGORIAS

Os alimentos foram classificados como “Econômico” (N=21), “Premium” (N=31) e “Super Premium” (N=18), baseando-se na sugestão de Carciofi (2009) ou de acordo com a declaração do fabricante no rótulo. Dentre as 83 amostras adquiridas, algumas delas foram classificadas como “Natural” (N=13), quando declarado em seu rótulo o uso de antioxidantes alternativos e/ou sem adição de antioxidantes sintéticos (7 destinados à cães e 6 à gatos).

3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram coletadas 150g das amostras, imediatamente acondicionadas, identificadas e encaminhadas para Laboratório credenciado pelo Ministério da Agricultura e Pecuária para determinação das análises bromatológicas. As rações foram moídas em micro-moinho em peneira de 1mm. Foram determinados os teores de Extrato Etéreo em Hidrólise Ácida (EEA), Índice de Peróxido (IP) e o residual dos antioxidantes Hidroxianisol butilado (BHA), Hidroxitolueno butilado (BHT), Terc-butil hidroquinona (TBQH) e Etoxiquin (ETOX).

3.4 ANÁLISES LABORATORIAIS

3.4.1 EXTRATO ETÉREO EM HIDRÓLISE ÁCIDA

Foi determinado de acordo com o método do Instituto Adolfo Lutz (1985), com adaptações. Foram pesados 3g da amostra homogeneizada e moída, em seguida foram transferidos para um tubo Erlenmeyer de 300 mL. Foram adicionados 100 mL de ácido clorídrico 40%, posteriormente a amostra foi levada ao condensador sob aquecimento por 1 hora em ebulição. Em seguida foi adicionada uma pequena quantidade de auxiliar de filtração. Foram filtradas em folhas de papel filtro e o resíduo foi lavado com água até neutralizar o filtrado. Em seguida, o papel de filtro com o resíduo foi transferido para capsula de porcelana

e levado à estufa com 105°C por 45 minutos para secagem. Após seco, foi feito um cartucho com os papéis. Os cartuchos foram transferidos para o aparelho extrator de óleos e gorduras no balão de fundo chato. Após extrair durante 1 hora e 30 minutos com o cartucho submerso, o cartucho foi suspenso e banhado por mais 1 hora. Após a válvula foi fechada e o solvente recuperado. Posteriormente o copo com o resíduo extraído foi levado a estufa a 105° C por 1 hora e 30 minutos. Depois o copo com resíduo extraído foi retirado da estufa, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. Foram calculadas pela seguinte fórmula:

$$EEA = \frac{100 \times N}{P}$$

Em que:

N: nº de gramas de lipídios

P: nº de grama da amostra

3.4.2 ÍNDICE DE PERÓXIDO

Foi determinado de acordo com o Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal (2009), com adaptações. Inicialmente, foram pesadas 20g da amostra em Erlenmeyer de 500 ml. Junto à amostra foram adicionados 100 ml de metanol, 40 ml de clorofórmio e suficiente quantidade de água deionizado, numa relação de 2:1: 0,8 (metanol, clorofórmio, água). Os três solventes foram colocados em agitador magnético por 20 minutos. Passado o tempo de agitação, foram adicionados mais 50 ml de clorofórmio. Posteriormente a solução com a amostra foi transferida para um funil de separação de 500 ml, e as camadas foram separadas naturalmente. Foram deixadas verter a camada inferior (clorofórmio + lipídeo) para um funil menor que contendo papel filtro e um pouco de sulfato de sódio anidro, para remover os traços de água que invariavelmente foram arrastados, recolhendo o filtrado em Erlenmeyer de 250 ml.

Foram adicionados 30 ml de ácido acético e 1 ml de solução fresca e saturada de iodeto de potássio. Deixado em repouso por 1 minuto ao abrigo da luz. Por fim, foram adicionados 30 mL de água deionizada e 1 mL de solução 1% de amido, quando ao acrescentar o amido foi notado alguma alteração, mesmo que pequena, de coloração, passando de amarelo para roxo, a solução foi titulada com solução de Tiosulfato de Sódio 0,01 N, até

que a coloração azul desaparecesse. O volume de Tiosulfato de Sódio gasto na titulação de cada amostra foi anotado e foram feitos os cálculos através da seguinte fórmula:

$$\text{Índice de Peróxido} = \frac{((A - B) \times M \times F \times 1000)}{P \times 4}$$

Em que:

A: Volume de Tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (ml)

B: Volume de Tiosulfato de sódio gasto na titulação da prova branco (ml)

M: Molaridade da solução de Tiosulfato de sódio

F: Fator de correção da solução de Tiosulfato de sódio

P: Peso da gordura extraída na alíquota x 4 (peso da placa com gordura – peso da placa vazia) (g)

1000: Conversão para miliequivalentes

3.4.3 RESIDUAL DE ANTIOXIDANTES

O residual de antioxidantes sintéticos, BHA, BHT, TBHQ e Etoxiquin foram determinados por HPLC (High Performance Liquid Chromatography). A extração dos antioxidantes foi realizada de acordo com o método 983.15 da Association of the Official Analytical Chemists (AOAC, 2005).

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando um módulo de separação, bomba quaternária e detector de fotodiodo. Foi empregada uma coluna Thermo Scientific TG-5MS – 30Mx0,25mmx0,25µm. A Temperatura do injetor foi de 270°C, a da coluna foi de 150 a 270°C e detector a 280°C. A rampa de aquecimento da coluna foi de 150°C-2min, 30°C/min, 270-2min. Para o método de extração dos analitos e derivatização foi utilizado o solvente acetonitrila.

3.4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O total de residual antioxidante (TRA) foi determinado a partir da soma dos residuais de BHA, BHT, TBHQ e Etoxiquin. Os resultados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey (P<0,05). A análise dos resultados foi feita utilizando-se o programa MINITAB versão 18.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram verificadas diferenças significativas no teor médio de EEA e no residual de BHA ($p < 0,001$), com maiores teores nas categorias Super Premium e Natural. Não foram verificadas diferenças significativas para os demais antioxidantes quando analisados separadamente ($p > 0,05$). No entanto, o total de residuais antioxidantes foi superior nas categorias Super Premium e Natural ($p < 0,05$). Apesar do considerável valor total de residuais antioxidantes verificado, a categoria Natural foi a que apresentou maior IP ($p = 0,021$) (Tabela1). Não foram encontradas correlações estatísticas significativas entre EEA e TRA, EEA e IP e TRA e IP ($p > 0,05$). Na leitura das análises, amostras com teor menor do que 10 mEq/kg foram consideradas como sendo zero.

Tabela1. Valores médios de extrato etéreo hidrólise ácida, residual de antioxidantes e peróxido de rações secas para cães e gatos de diferentes seguimentos comerciais (kg/dieta).

Categorias	EEA ¹ (%)	BHA ² (mg/kg)	BHT ³ (mg/kg)	TBHQ ⁴ (mg/kg)	ETOX ⁵ (mg/kg)	TRA ⁶ (mg/kg)	IP ⁷ (mEq/kg)
Econômico	9,03 c	1,04 c	8,29 a	25,26 a	0,00 a	34,59 b	3,00 b
Premium	11,05 b	13,15 bc	25,94 a	29,33 a	0,39 a	68,80 b	2,65 b
Super Premium	14,93 a	35,59 a	25,96 a	103,20 a	1,08 a	165,80 a	2,13 b
Natural	14,89 a	25,49 ab	11,62 a	40,80 a	0,00 a	77,90 ab	11,70 a
Valor P	<0,001	<0,001	0,110	0,080	0,540	0,002	0,021

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente ($p < 0,05$), ¹Extrato etéreo hidrólise ácida, ² Butil-hidroxi-anisol, ³Butil-hidroxitolueno, ⁴Terc-butil-hidroquinona, ⁵Etoxiquin, ⁶Soma do residual de BHA, BHT, TBHQ, ETOX, ⁷Índice de peróxido.

Os resultados de EEA estão de acordo com o verificado por Carciofi et al., (2009), cujas rações Super Premium apresentaram em seu estudo maior concentração de gordura em comparação as Premium e Econômicas.

Apesar de declararem em sua composição a não utilização de antioxidantes sintéticos, os resultados demonstram alta soma de residual desses compostos nas rações naturais, com resultados semelhantes as categorias Super Premium e Premium. Dos 13 produtos analisados na categoria Natural, em apenas 1 não foi detectado nenhum traço de antioxidante sintético. A

presença de antioxidantes sintéticos nas rações naturais é intrigante, uma vez que é declarado no rótulo dos produtos que não ocorre adição de antioxidantes artificiais. No entanto, é possível que o residual antioxidante verificado nas amostras de rações naturais, pode ser de origem dos próprios ingredientes que compõe as rações, como óleos e farinhas animais. Muitas vezes antioxidantes sintéticos são adicionados nestas matérias primas nas graxarias, para proteger os lipídeos de oxidação durante a produção, transporte e armazenamento. Estudos complementares são necessários para compreender a origem destes compostos.

Apesar da presença de antioxidantes sintéticos no alimento e associação com antioxidantes naturais, os altos valores de índice de peróxido nesta categoria indicam proteção antioxidante ineficiente do produto final. Esses resultados podem estar relacionados com a maior instabilidade dos compostos naturais aos fatores oxidativos ou doses insuficientes de antioxidantes naturais, para garantir proteção dentro do prazo de validade desses produtos na prateleira. Neste estudo, as datas de fabricação dos produtos avaliados não foram padronizadas, no entanto, todos foram adquiridos e abertos com tempo inferior a seis meses de fabricação.

Case et al. (2011) verificou nos alimentos para animais de companhia, que o ácido ascórbico é facilmente destruído por processos oxidativos quando exposto a alta temperatura, iluminação, enzimas e minerais como ferro e cobre. Silva et al. (2017), ao formularem alimentos complementares (bifinhos) com compostos naturais com mix de tocoferol (90g/kg), óleo de alecrim (30g/kg) e ácido cítrico (20g/kg) e compararem com alimentos similares formulados com uma mistura de BHA (220g/kg) e BHT (210g/kg), verificaram que a estabilidade oxidativa dos bifinhos formulados com antioxidante natural foi menor, em comparação com as demais. Gross et al. (1994), analisando rações extrusadas armazenadas para cães, concluíram que os alimentos conservados com antioxidantes naturais obtiveram maior deterioração durante seu armazenamento em diferentes temperaturas, quando comparados a rações conservadas com antioxidantes sintéticos, relacionando com a necessidade de maiores concentrações de tocoferóis para se obter efeitos conservantes iguais ao sintéticos.

Foram verificados 5 produtos com IP acima de 10 mEq/kg, esses valores de IP indicam considerável processo oxidativo das amostras (CONEGLIAN, 2011). Alimentos em processo oxidativo possuem diminuição do valor nutricional (perda de vitaminas lipossolúveis e redução nas concentrações de ácidos graxos essenciais), alteração das características sensoriais e formação de compostos tóxicos nos alimentos (RAMALHO & JORGE, 2006).

A presença de peróxidos encontrada nas rações pode influenciar, entre outros fatores, o consumo do alimento pelos animais, como encontrado por Ribeiro (2018), ao realizar o teste de preferência em gatos, observou que esses são sensíveis em detectar a presença de peróxidos em dietas e diminuíram o consumo com valores acima de 5 mEq/kg. Verificou-se ainda, que as dietas com uma mistura de BHA+BHT também foram preferidas quando comparadas com aquelas contendo antioxidantes naturais. Gross et al. (1994) verificaram, por sua vez, que cães consumiram mais das rações com o menor IP quando tinham oportunidade de escolha. Além disso, os odores anômalos resultantes da reação parece ser um dos fatores que inibe a escolha dos tutores ao fornecimento ou compra do produto. Chanadang et al. (2016), analisando processos de oxidação em alimentos fabricados para animais, concluíram que amostras com aroma muito intensos tiveram um impacto negativo sobre o gosto dos proprietários.

Foi possível observar ampla variação nos resultados das análises das 83 amostras de rações (tabela 2), principalmente no residual de antioxidantes e índice de peróxido. Altos teores de TBHQ (> 690 mg/kg) foram verificados em 2 alimentos Super Premium. Os resultados permitem inferir valores bem distantes em relação à média (TBHQ, TRA), demonstrando grande dispersão dos dados coletados nessas variáveis.

Embora o uso de TBHQ parece ocorrer sem restrições pelo MAPA (2016) em alimentos destinados a animais de companhia, o limite máximo recomendado pela AAFCO (2003) é de 200 mg/kg de gordura da ração. Os altos valores de TBHQ encontrados estão acima do indicado quando seguimos a recomendação da AAFCO, representando mais de 350 mg/kg de gordura da ração.

Apesar de ser autorizado em concentrações máximas de 75 mg/kg pelo FDA (1997) e 100 mg/kg (MAPA, 2016) para cães na dieta total, o Etoxiquin parece ser um composto em desuso pelos fabricantes de pet food. No entanto, nesse estudo foram verificadas 2 amostras com a presença de Etoxiquin, com teores de 12,56 e 19,47 mg/kg.

Tabela 2. Distribuição dos resultados verificados na análise de 83 amostras de rações secas para cães e gatos de diferentes seguimentos comerciais.

Variáveis	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
¹ EEA (%)	11,90	3,62	6,92	26,15
² IP (mEq/kg)	3,92	9,49	0,00	80,95
³ BHA (mg/kg)	16,55	21,39	0,00	97,88
⁴ BHT(mg/kg)	19,28	30,53	0,00	141,96
⁵ ETOX (mg/kg)	0,38	2,51	0,00	19,47
⁶ TBHQ (mg/kg)	45,70	107,70	0,00	700,00
⁷ TRA (mg/kg)	81,90	122,00	0,00	779,40

¹ Extrato etéreo em hidrólise ácida; ²Índice de peróxido, ³Butil-hidroxi-anisol, ⁴Butil-hidroxitolueno, ⁵Etoxiquin, ⁶Terc-butil-hidroquinona, ⁷Soma do residual de BHA, BHT, TBHQ, ETOX.

As rações para cães apresentaram em média 8,7%; 10,8%; 14,4%; 14,4% de gordura nas categorias Econômico, Premium, Super Premium e Naturais, respectivamente. Na mesma ordem, as rações para gatos apresentaram 10,6%; 11,4%; 16,4%; 15,2% (tabela 3). Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Carciofi et al. (2006), ao avaliarem os segmentos Econômico, standard e Super Premium de 49 marcas de rações secas para cães adultos e filhotes, observaram teores médios de gordura que variaram de 9 a 15%, nessas categorias, com maiores teores nas rações Super Premium.

Tabela 3. Médias dos teores de gordura observados, em porcentagem, e número de amostras de alimentos secos para cães e gatos de acordo com as diferentes categorias comerciais.

Categorias	Econômico	Premium	Super Premium	Natural
Cães	8,7%	10,8%	14,4%	14,4%
Nº amostras ¹	16	24	14	7
Gatos	10,6%	11,4%	16,4%	15,2%
Nº amostras ²	5	7	4	6

¹ = Número de amostras totais de cães por categoria; ² = Número de amostras totais de gatos por categoria.

Os valores de EEA, nesse estudo, não foram comparados com os valores declarados pelos fabricantes nos rótulos das rações, no entanto, os valores médios de gordura, assim como o valor mínimo encontrado nesse trabalho (tabela 2), são compatíveis com os limites

mínimos exigidos pelo MAPA (2003) para cães e gatos em crescimento e adultos (4,5% a 8% de gordura).

Das 83 amostras utilizadas nesse estudo 20, representando 24% do total de amostras, foram verificadas a presença da mistura de três antioxidantes (BHA + BHT + TBHQ) para sua conservação, enquanto, 29 amostras (35%) utilizaram a combinação de dois antioxidantes. Apenas em 2 amostras (2%) verificou-se a presença dos quatro antioxidantes (BHA, BHT, TBHQ, Etoxiquin). Em 24 amostras, representando 29% detectou-se a presença de apenas um antioxidante. Não foi possível detectar em 8 amostras (10% do total) a presença de residual de nenhum dos antioxidantes avaliados neste estudo.

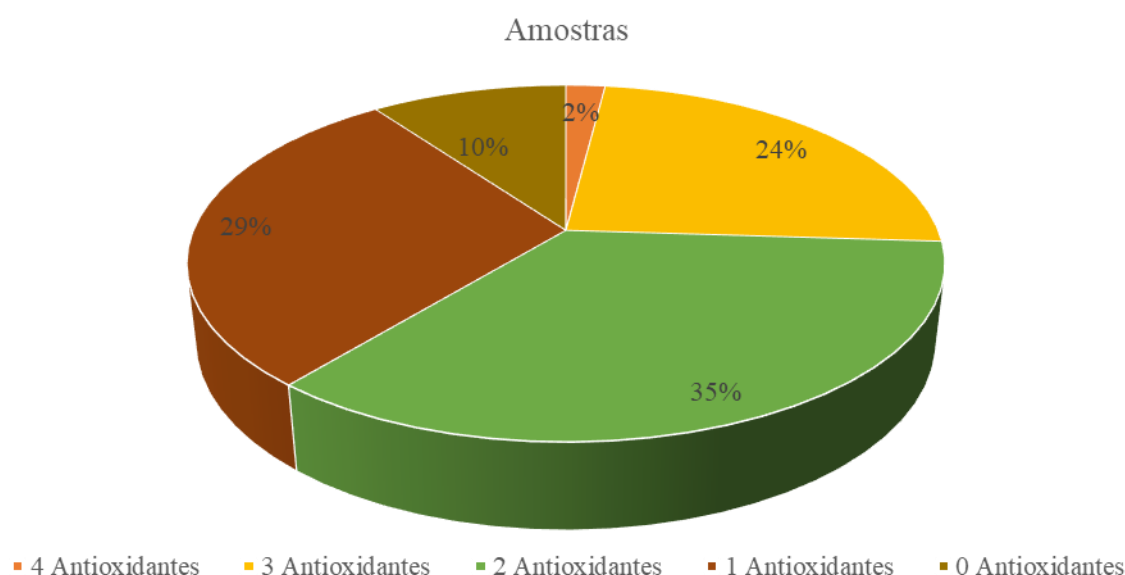


Figura 2. Número de antioxidantes residuais detectados por amostra.

Das amostras que provavelmente utilizaram dois antioxidantes para sua preservação, 69% foi detectada uma combinação de BHA + TBHQ, 17% de BHT + TBHQ e 14% de BHA + BHT (figura 3). Das amostras que utilizam apenas um antioxidante para sua preservação, 71% usa apenas TBHQ, 21% BHT e 8% BHA (figura 4). Das 8 amostras que não utilizaram nenhum dos antioxidantes analisados nesse estudo para sua conservação 5 são do segmento Econômico, 1 da categoria Premium, 1 Super Premium, 1 Natural.

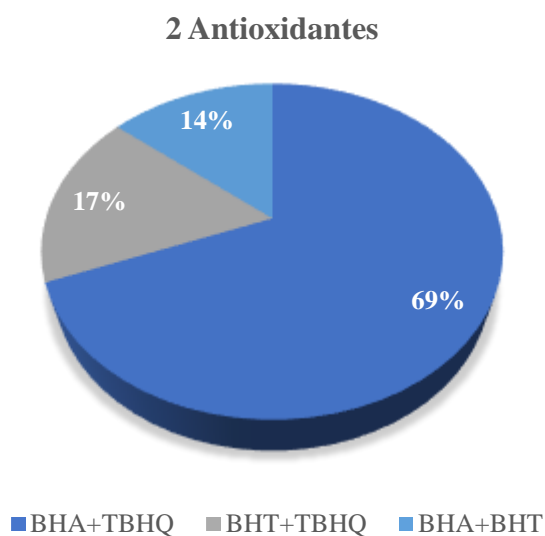


Figura 3. Amostras com dois antioxidantes para sua preservação.

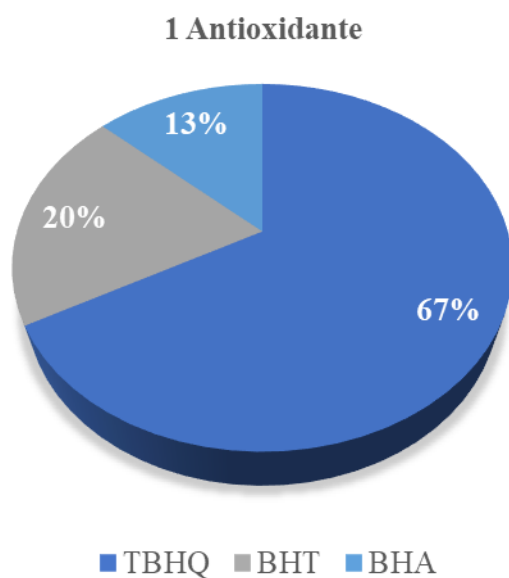


Figura 4. Amostras com um antioxidante para sua preservação.

Os resultados mostram que 61% dos alimentos utilizavam mais de um antioxidante sintético para sua conservação. Antioxidantes sintéticos são comumente utilizados em conjunto por empresas alimentícias, devido o efeito sinérgico desses compostos (OMURA, 1995).

O TBHQ é o melhor antioxidante na estabilização de óleos e gorduras, por ser estável em altas temperaturas e pouco volátil (ARAÚJO, 2011). Acredita-se, então, que sua grande eficiência como antioxidante, associado ao seu uso parecer não ter restrições na dieta total de cães e gatos pelo MAPA, podem justificar as grandes quantidades desse composto

encontradas na conservação das amostras analisadas (tabela 2) e seu maior uso isolado em comparação aos demais compostos.

Os resultados mostraram alto nível de IP em duas amostras que não utilizam nenhum antioxidante para sua conservação no segmento econômico, no entanto, as rações de cães nessa categoria parecem obter maior resistência aos processos oxidativos. Se faz necessário também observar a presença de outros antioxidantes utilizados para conservação dos alimentos, que não foram analisados nesse estudo e que possam estar atuando no retardo oxidativo das amostras. Essas amostras podem ainda, mesmo que apresentando baixo IP, já se encontrarem em longo processo oxidativo, devido à natureza transitória dos peróxidos (ARAÚJO, 2011).

A amostra do alimento Natural que não se observou residual de antioxidantes sintéticos, obteve alto valor de IP. Ribeiro (2018), ao submeter gorduras à uma análise com alta temperatura, encontrou valores de IP 15 vezes maior em gorduras conservadas com antioxidantes naturais (concentrado de tocoferóis, extrato de alecrim e extrato de chá verde na dose de 1200 mg/kg), em comparação com gorduras sem nenhum conservante e 30 vezes maior em comparação com gorduras conservadas com uma mistura de antioxidantes (mistura comercial de BHT e BHA na dose de 500 mg/kg; e TBHQ na dose de 750 mg/kg), justificando os resultados, com a rápida oxidação dos antioxidantes naturais e com a possibilidade desses compostos terem se tornado agentes pró-oxidantes.

Mesmo levando em consideração o TBHQ, é possível encontrar uma quantidade média de 81,90 mg/kg do total de residual de antioxidantes nas amostras analisadas. Dessa forma, esses alimentos podem ser considerados dentro das recomendações do MAPA (máximo de 150 mg/kg). No entanto, é necessário analisar se não há adição de outros antioxidantes com restrições pelo MAPA atuando na preservação desses produtos, à exemplo do Propil Galato (PG), composto não analisado nesse estudo.

5. CONCLUSÃO

Os níveis de antioxidantes sintéticos estavam de acordo com a legislação nacional. Os produtos Super Premium e Natural apresentaram maiores níveis de gordura e fazem mais uso de antioxidantes sintéticos para sua conservação. Observou-se presença de antioxidantes sintéticos nos produtos declarados naturais, com quantidades semelhantes aos alimentos Super Premium, porém maior índice de peróxido dentre as categorias avaliadas, dessa forma, mais estudos são necessários para que se possa determinar a origem desses compostos.

6. REFERÊNCIAS

ABIA - Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação; Compêndio da Legislação de Alimentos: Consolidação das Normas e Padrões de Alimentos, 7ª ver., São Paulo, 1999, v.1.

ABINPET - Associação Brasileira da Indústria de Produtos para Animais de Estimação. O setor e seus números - Disponível em: <http://abinpet.org.br/>. Acesso em: 20 jan. 2019.

ALMEIDA, R. D. Avaliação do Índice Peróxidos e Acidez de matérias-primas e de alimentos compostos para animais ao longo do armazenamento. f.81. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biotecnologia, Universidade de Aveiro, 2016.

ANBUDHASAN P., SURENDRARAJ A., KARKUZHALI S., SATHISSKUMARAN P. Natural antioxidants and its benefits. International Journal of Food and Nutritional Sciences, 3(6): 225-232, 2014.

ANVISA. (1965). Decreto Nº 55.871, de 26 de março de 1965. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 09 de abril.

ANVISA. (2019). Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 281, de abril de 2019. D.O.U nº 83 – Diário Oficial da União; Poder executivo, de 02 de maio.

APPA - American Pet Products Association. Pet Industry Market Size & Ownership Statistics. 2018. Disponível em: <https://www.americanpetproducts.org>. Acesso: 22 fev. 2019.

ARAÚJO, J. M. A. Química de alimentos: teoria e prática. 5 ed. Viçosa, MG: UFV, 2011.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (method 983,15). A.O.A.C, chapter 47. p.1-5, 2005.

BIANCHI, M. L. P., ANTUNES, L. M. G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. Rev. Nutr., v.12, p.123-130, 1999.

BRASIL. Instrução Normativa nº 9, de 9 de julho de 2003. Regulamento técnico sobre fixação de padrões de identidade e qualidade de alimentos completos e de alimentos especiais destinados a cães e gatos. Disponível em: Acesso em: 06. jun. 2019.

BRENNAN, C., BRENNAN, M., DERBYSHIRE, E., TIWARI, K. B. Effects of extrusion on the polyphenols vitamins and antioxidants activity of foods. *Food Sci. Technol.* 22, 570-575, 2011.

BOTTERWECK, A.A.M., VERHAGEN, H., GOLDBOHN, R.A., KLEINJANS, J., P.A. BRANDT, van den. Intake of Butylated Hydroxyanisole and Butylated Hydroxytoluene and Stomach Cancer Risk: Results from Analyses in the Netherlands Cohort Study. *Food and Chemical Toxicology*, v.38, p.599 - 605, 2000.

CARCIOFI, A.C., A.C., VASCONCELLOS, R.S., BORGES, N. C., MORO, J. V. PRADA, F., FRAGA, V. O. Composição nutricional e avaliação de rótulo de rações secas para cães comercializadas em Jaboticabal-SP. *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.*, v.58, n.3, p.421-426, 2006.

CARCIOFI, A. C. TESHIMA, E., BAZOLLI, R. S., BRUNETTO, M. A., VASCONCELLOS, R. S., PEREIRA, G. T., OLIVEIRA, L. D. Qualidade e digestibilidade de alimentos comerciais de diferentes segmentos de mercado para cães adultos. *Rev. Brasileira de Saúde e Produção Animal*, São Paulo, v. 10, n. 2, p.489-500, 2009.

CARCIOFI, A. C., JEREMIAS, J.T. Progresso científico sobre nutrição de animais de companhia na primeira década do século XXI. *Rev. Brasileira Zootecnia*, v. 39, p.35-41, 2010.

CASE, L. P., L. DARISTOTLE, M. G. HAYEK, M. F. Canine and feline nutrition: A resource for companion animal professionals. ed. 3, Mosby Elsevier, Missouri. 2011.

CHAN, P. N. A. Chemical Properties and Applications of Food Additives: Preservatives, Dietary Ingredients, and Processing Aids. *Handbook of Food Chemistry*, 75–100, 2015.

CHANADANG S., KOPPEL K., ALDRICH G. The Impact of Rendered Protein Meal Oxidation Level on Shelf-Life, Sensory Characteristics, and Acceptability in Extruded Pet Food. *Rev. Animals* 2016, v.6, p. 44. 2016.

COMPÊNDIO BRASILEIRO DE ALIMENTAÇÃO ANIMAL. São Paulo: Sindirações, 3.ed. 2009.

CONEGLIAN, S.M. et al. Utilização de antioxidantes nas rações. *PUBVET*, v.5, n.5, Ed. 152, Art. 1026, 2011.

FASCETTI, A. J., DELANEY, S. J. *Applied Veterinary Clinical Nutrition*. United Kingdom: Wiley-Blackwell. West Sussex, 2012.

FEDIAF - The European Pet Food Industry Federation. 2017. *FACTS & FIGURES 2017 European Overview*.

FERRARI, C. K. B. Oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos: mecanismos gerais e implicações nutricionais e patológicas. *Revista de Nutrição*, v.11, p.3-14, 1998.

FRANKEL, E. N. Antioxidants in lipid foods and food quality. *Food Chemistry*, v. 57, n. 1, p. 51-55, 1996.

FRANÇA, J. SAAD, F M. O. B., SAAD, C. E. P., SILVA, R. C., REIS, J. S. Avaliação de ingredientes convencionais e alternativos em rações de cães e gatos. *Rev. Brasileira Zootecnia*, v.40, p.222-231, 2011.

HALLIWELL, B., AESCHBACH, R., LOLINGER, J., ARUOMA, O.I. The characterization on antioxidants. *Food and Chemical Toxicology*, v.33, n.7, p.601-617, 1995.

HALLIWELL, B., GUTTERIDGE, J.M.C. *Free radicals in Biology and Medicine*. Oxford: Clarendon Press, 1985, 543 p.

HILTON, J. W. Antioxidants: function, types and necessity of inclusion in pet foods. Canadian Veterinary Journal. v.30, p.682-684, 1989.

HURST, J. W., FINLEY, W. J., DEMAN, M. J. Additives and Contaminants. Food Science Text Series, 527-565, 2018.

IBOPE INTELIGÊNCIA. Perfil e padrão de comportamento dos brasileiros na interação com seus pets. 2016.

IVERSON, F. Phenolic antioxidants: Health protection branch studies on butylated hydroxyanisole Rev. Cancer Letters, v.93, p.49-54, 1995.

JORGE, N., MALACRIDA, C. R. Extratos de sementes de mamão (*Carica papaya* L.) como fonte de antioxidantes naturais. Rev. Alim. Nutri. Araraquara, v.19, n.3. p.337-340, 2008.

LILLARD, D.A. Effect of processing on chemical and nutrition changes in food lipids. Journal of Food Protection, v. 46, n.1, p. 61-67, 1983.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Lista de estabelecimentos fabricantes, importadores e/ou fracionadores de produtos para alimentação animal registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2017.

MARIUTTI, L. R. B., BRAGAGNOLO, N. Revisão: Antioxidantes Naturais da Família Lamiaceae. Aplicação em Produtos Alimentícios. Rev. Journal of Food Technology, v.10, n.2, p.96-103, 2007.

MARIUTTI, L. R. B., BRAGAGNOLO, N. A oxidação lipídica em carne de frango e o impacto da adição de sálvia (*Salvia officinalis*, L.) e de alho (*Allium sativum*, L.) como antioxidantes naturais. Rev. Inst Adolfo Lutz, v.68(1), p.1-11, 2009.

MAZON, M. S., DE MOURA, W. G. Cachorros e humanos: mercado de rações pet em perspectiva sociológica. Civita - Revista de Ciências Sociais, v. 17, n. 1, p. 138- 158, 2017.

MELO, E. A., GUERRA, N. B. Ação antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos. Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 36, n. 1, p. 1-11, 2002.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA.

Instrução Normativa nº 44, de 15 de dezembro de 2016.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL - NRC. Nutrient requirements of dogs and cats.

Washington, D.C: National Academy Press, 2006.

OLIVEIRA, R.R., LAGE, M. E., NETO, O. J. S., SALES, M. C., Antioxidantes naturais em produtos cárneos. Rev. PUBVET, v.6, n.10, Ed. 197, Art. 1324, 2012.

OMURA, K. Antioxidant Synergism Between Butylated Hydroxyanisole and Butylated Hydroxytoluene. College of Nutrition Koshien University, Momiiigaoka, Takarazuka, Hyogo 665, Japan. JAOCS, v. 72, n. 12, 1995.

ORDÓÑEZ, J. A. Tecnologia de alimentos: Alimentos de origem animal. ed.1. Porto Alegre: Artmed, 2005.

PACHECO, G. F. E. Suplementação de antioxidante a base de algas em dietas para cães contendo níveis elevados de ácidos graxos saturados ou insaturados. f.90. Tese (Doutorado em Zootecnia) - Universidade Federal do Rio Grande Sul. 2018.

PAULIUC, D., FU, Y. A study on the attachment in between owner and pet and its influence on the consumption of pet food. Jönköping univesitary. International business, 2018.

PESSOA, B. I. Análise e avaliação da composição química de componentes nutricionais de rações secas para cães adultos comercializadas no município de Luziânia-GO. Rev. Brasileira de Higiene e Sanidade Animal, v.11, n.2, p.177-183, 2017.

PET FOOD INSTITUTE. History of pet food. Pet Food Institute. Disponível em: <http://www.petfoodinstitute.org/pet-food-matters/nutrition-2/history-of-pet-food/>. Acesso em: 10 fev. 2019.

POKORNY J. Are natural antioxidants better – and safer – than synthetic antioxidants? Eur. J. Lipid Sci. Technol. v. 109, p. 629–642, 2007.

POKORKY J., YANISHLIEVA N., GORDON M. Antioxidants in food: practical applications. Boca, Raton , Boston , New York , Washington , D.C.: Woodhead Publishing, CRC Press. p 268-283, 2001.

PODSEDEK, A. Natural antioxidants capacity of brassica vegetables: a review. J Food Compos, v.40, p.1-11, 2007.

RAMALHO, V. C., JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. Química nova, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RICE-EVANS, C. A., MILLER, N. J., BOLWELL, P. G., BRAMLEY, P. M., PRIDHAM, J. B. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. Free Radical Res., Amsterdam, v.22, n.4, p.375- 383, 1995.

SAAD, F. M. O. B., FRANÇA, J. Alimentação natural para cães e gatos. R. Bras. Zootec., v.39, p.52-59, 2010.

SÁ, F. C. Energia Mecânica, Energia Térmica e Moagem na Extrusão de alimentos para cães e gatos / Jaboticabal, 2015, 94p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2015.

SILVA A. A., PENA, S. A., ASSIS, F. G., MONTEFOGLIA, N., CASTILHA, L. D. NASCIMENTO, S. T., VASCONCELLOS, R. S. Estabilidade oxidativa e qualidade de bifeinhos para cães formulados com antioxidante natural. PUBVET, v.11, n.2, p.130-137, 2017.

SILVA, F. A. M., BORGES, M. F. M., FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Rev. Química Nova*, v.22, p.94-103, 1999.

SIKORA E., CIESLIK E., TOPOLSKA K. The Sources of Natural Antioxidants. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.* 2008; 7(1): 5-17.

SOUZA, K. K. Rotulagem, qualidade e segurança biológica de alimentos para animais de companhia e seu impacto na saúde. 2013. 232p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

VASCONCELOS, T. B. ANA, R. N. R. C., JOSINO, J. B., MACENA, R. H. M., BASTOS, V. P. D. Radicais Livres e Antioxidantes: Proteção ou Perigo? *Cient. Cienc. Biol Saúde*, 2014.

VASCONCELLOS, R. S. A segurança do uso de antioxidantes sintéticos em pet food. *Rev. Pet Food Brasil*, ed. 16, p. 16-18, 2011.

VASCONCELOS, S. M. L., SILVA, M. A. M., GOULART, M. O. F. Low molecular weight pro-antioxidants and antioxidants from diet: structure and function. *Nutrire: Rev. Soc. Bras. Alim*, v. 31, n. 3, p. 95-118, 2006.

WILDER, O. H. M., Ostby, P.C., Gregory, B.R. Food Additives, Safety, Effect of Feeding Butylated Hydroxyanisole to Dogs. *Rev. Food Aditives, safety*, v.8, p. 504-506, 1960.

ZICKER C. S., WEDEKIND J. K. Antioxidants. ed 5. Mark Morris Institute: Small Animal Clinical Nutrition. 150-155p. 2010.